



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 100 63 105.3

**Anmeldetag:** 18. Dezember 2000

**Anmelder/Inhaber:** Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

**Bezeichnung:** Lasermarkierbare Kunststoffe sowie ihre Herstellung  
und Verwendung

**IPC:** C 08 L, C 08 K, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 01. Oktober 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Heininger

## Lasermarkierbare Kunststoffe sowie ihre Herstellung und Verwendung

Vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare transparente Kunststoffe, die Herstellung und Verwendung dieser Kunststoffe, aus den Kunststoffen bestehende  
5 Formkörper und die Verwendung einer Mischung von Perlglanzpigment und lasersensitivem Pigment.

Die Kennzeichnung von Produktionsgütern wird in fast allen Industriezweigen zunehmend wichtiger. So müssen häufig zum Beispiel Produktionsdaten,  
10 Verfallsdaten, Barcodes, Firmenlogos, Seriennummern etc. aufgebracht werden. Da die Anforderungen an die zu übertragende Datenmenge ständig steigen, werden diese Informationen in immer komplexeren Codes, wie beispielsweise Bar-Codes oder Data-Matrix-Codes komprimiert. Derzeit werden diese Markierungen  
überwiegend mit konventionellen Techniken wie Drucken und Etikettieren  
15 ausgeführt. Wachsende Bedeutung gewinnt aber die berührungslose, sehr schnelle und flexible Markierung mit Lasern, insbesondere bei Kunststoffen. Diese Technik ermöglicht es, grafische Beschriftungen, wie z. B. Barcodes, mit hoher Geschwindigkeit auch auf nicht plane Oberflächen aufzubringen ohne weitere haftungsverbessernde Vorbehandlungen des Kunststoffs vornehmen zu müssen. Da  
20 sich die Beschriftung im Kunststoffkörper selbst befindet, ist sie dauerhaft und abriebbeständig.

Um die auf die Kunststoffe aufgebrachten Lasermarkierungen maschinell zu lesen, werden zum Beispiel Laserscanner oder CCD-Kameras eingesetzt. Diese  
25 ermöglichen die schnelle Erkennung von größeren Datenmengen. Alle Erkennungssysteme benötigen einen genügenden Kontrastabstand zwischen den zu detektierenden Informationsträgern, z. B. Barcode-Linien, und dem Untergrund, um eine entsprechend hohe Ablesesicherheit zu gewährleisten. Bei einem weißen Untergrund ist diese Forderung für alle Detektoren relativ problemlos zu erreichen,  
30 auf farbigen Untergründen hingegen nur schwierig und auf transparenten Untergründen kann mit dem Laserscanner keine Ablesung erreicht werden. Transparente bzw. transluzente Verpackungen bieten jedoch den Vorteil, daß sowohl die Form als auch die Füllstandshöhe des Inhalts leicht erkennbar sind.

Das Aufbringen von variablen Daten mittels Etikett ist ein aufwendiges und teures Verfahren und wird folglich immer mehr durch die Lasermarkierung ersetzt. Diese Methode ist schnell, einfach und preiswert und bietet zusätzlich noch den Vorteil, daß die Informationen unveränderbar mit dem Material verbunden sind. Werden die Daten mit Hilfe von Drucktechniken aufgebracht, besteht auch bei transparenteren Einfärbungen die Möglichkeit, durch Verwendung von weißer Druckfarbe einen Code aufzubringen, der invers lesbar ist. Auf den im Verpackungsbereich am häufigsten vorkommenden Kunststoffen werden mit dem Laser jedoch bevorzugt dunkle Markierungen erzeugt. Bei transparenteren Einfärbungen ist dann jedoch aufgrund fehlender Reflexion des Kunststoffes der Kontrastabstand zwischen dem transparenten Kunststoff und den dunklen (lichtabsorbierenden) Bar-Code-Linien für eine erfolgreiche Scanner-Erkennung zu gering.

Zur Lasermarkierung von Kunststoffen sind spezielle Pigmente bekannt, welche die Strahlung des jeweiligen Lasers absorbieren und eine dunkle oder auch helle Markierung des Kunststoffes hervorrufen. Hierbei handelt es sich beispielsweise um plättchenförmige Glimmerpigmente, die aus unbeschichtetem oder beschichtetem Glimmer bestehen, aber auch andere für die Lasermarkierung spezifische Pigmente, die einen Farbumschlag im Kunststoff hervorrufen, sind einsetzbar. Laserpigmente der beschriebenen Art sind unter der Bezeichnung Iridin® LS von der Firma Merck KGaA, Darmstadt, BRD, erhältlich.

Diese Pigmente ermöglichen die Markierung von natürlicherweise nicht markierbaren Kunststoffen oder bewirken in per se markierbaren Kunststoffen eine zusätzliche Kontraststeigerung der Lasermarkierung gegenüber dem Untergrund. Jedoch ist es erforderlich, insbesondere bei transparenten oder transluzenten Kunststoffen den Kontrast weiter zu steigern, um damit die Scannerlesbarkeit der Markierungen möglich zu machen.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, lasermarkierbare transparente oder transluzente Kunststoffe anzugeben, bei denen die Scannerlesbarkeit von Lasermarkierungen aufgrund eines höheren Kontrasts zum

nichtmarkierten Untergrund stark verbessert ist, ohne daß die Transparenz des Kunststoffs zu stark herabgesetzt wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch die Verwendung  
5 der oben beschriebenen speziell für die Lasermarkierung entwickelten Pigmente in Kombination mit Perlglanzpigmenten gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind daher lasermarkierbare transparente oder transluzente Kunststoffe, die Perlglanzpigmente in Kombination mit lasersensitiven  
10 Pigmenten, die selbst keinen Perlglanzeffekt aufweisen, enthalten.

● Perlglanzpigmente, die auch als Interferenzpigmente bezeichnet werden, sind plättchenförmige Pigmente, bei denen alternierende Schichten eines Materials mit niedriger Brechzahl und eines Materials mit hoher Brechzahl oder eines Metalls auf  
15 einem absorbierenden plättchenförmigen Substrat angeordnet sind, das opak oder semiopak ist. Als Substrate sind zum Beispiel Schichtsilikate, wie etwa Glimmer, synthetische Glimmer, Talkum, Sericit, Kaolin, Glas oder andere silikatische Materialien geeignet. Die hierauf abgeschiedenen Schichten können aus farbigen oder farblosen Metalloxiden wie z. B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  
20  $\text{NiO}$  und anderen Metalloxiden allein oder in Mischung bestehen. Diese Pigmente sind zum Beispiel aus den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 454, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017 und P 38 42 330 bekannt und im Handel erhältlich, z. B. unter der Marke Iriodin® der  
25 Firma Merck KGaA, Darmstadt, BRD. Besonders bevorzugte Pigmentpräparationen enthalten  $\text{TiO}_2$ /Glimmer-,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /Glimmer und/oder  $\text{TiO}_2$ / $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Glimmerpigmente.

Zwar werden im Stand der Technik auch Perlglanzpigmente zur Pigmentierung von lasermarkierbaren Kunststoffen eingesetzt. Der kombinierte Einsatz der  
30 erfindungsgemäß einzusetzenden Pigmente ist jedoch im Stande der Technik nicht beschrieben und es wird durch diesen auch nicht nahegelegt, da nicht zu erwarten war, das durch die erfindungsgemäß einzusetzende Pigmentkombination die oben genannte Aufgabe gelöst würde.

Die erfindungsgemäßen lasermarkierbaren Kunststoffe enthalten vorteilhaft 0,1 bis 2 Gew.-% Perlglanzpigment und 0,1 bis 1,0 Gew.-% lasersensitives Pigment jeweils bezogen auf das Gewicht des Kunststoffs. Geringere Gehalte an Perlglanzpigment erzeugen keinen ausreichenden Effekt und höhere Gehalte setzen die Transparenz des Kunststoffs zu stark herab.

Bei den Kunststoffen handelt es sich vorzugsweise um Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat, Polycarbonat und PVC.

Als Perlglanzpigment kommen die oben beschriebenen im Stand der Technik bekannten Perlglanzpigmente in Betracht. Vorzugsweise besteht dieses Pigment aus mit Titandioxid beschichteten Glimmerplättchen, Wismutoxidchloridplättchen und/oder basischem Bleicarbonat in Plättchenformat.

Als lasersensitive Pigmentkomponente werden vorteilhaft unbeschichteter Glimmer oder ein oder mehrere aus mit Metalloxiden beschichtetem Glimmer bestehende Pigmente eingesetzt, wobei als Metalloxid beispielsweise  $\text{TiO}_2$ , Sn/Sb-Mischoxid, Sn/In-Mischoxid etc. eingesetzt werden kann. Dabei ist die Dicke der Beschichtung jedoch so zu wählen, daß kein Perlglanzeffekt auftritt. Auch andere Pigmente oder Zuschlagstoffe sind einsetzbar, wie sie beispielsweise in der Patentanmeldung DE-A-197 26 136 aufgeführt sind, sofern sie zu einer sichtbaren Farbänderung des Kunststoffs führen. Bevorzugte lasersensitive Pigmente sind diejenigen, die unter der Bezeichnung Ioridin®LS von der Firma Merck KGaA, Darmstadt, BRD, erhältlich sind.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffe können nach den bekannten Lasermarkierverfahren unter Verwendung verschiedener Lasertypen markiert werden, beispielsweise mittels  $\text{CO}_2$ -Laser, Nd:YAG-Laser, gepulste TEA- $\text{CO}_2$ -Laser, Eximer-Laser und andere bekannte Lasertypen. Die Markierung kann nach dem Masken- oder Strahlableitverfahren erfolgen.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen lasermarkierbaren Kunststoffe, bei dem ein thermoplastisches Kunststoffgranulat mit dem Perlglanzpigment und dem lasersensitiven Pigment gemischt und dann unter Wärmewirkung verformt wird.

5

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die Verwendung der lasermarkierbaren Kunststoffe zur Herstellung von Formkörpern, die mit Hilfe von Laser-Strahlung markierbar sind, sowie die entsprechenden Formkörper. Die Kunststoffe sind insbesondere zur Herstellung von Hohlkörpern geeignet, die als  
10 Verpackungsmaterial dienen. Aufgrund der vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Kunststoffs ist einerseits eine hohe Scannerlesbarkeit gegeben und andererseits reicht die Transparenz der Kunststoffe aus, um den Inhalt der entsprechenden Hohlkörper zu erkennen.

15 Allgemein betrifft die Erfindung die Verwendung einer Mischung von Perlglanzpigment und lasersensitivem Pigment in lasermarkierbaren Kunststoffen zur Verbesserung der Scannerlesbarkeit von auf die Kunststoffe aufgetragenen Lasermarkierungen.

20 Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

#### Beispiel

Es wurde eine Flasche aus transparentem Polyethylen mit Interferenzgelb als  
25 Perlglanzpigment und mit Iridin® LS 825 als lasersensitives Pigment zur Lasermarkierung eingefärbt. Als Kontrolle diente eine Flasche aus transparentem Polyethylen, die lediglich mit Iridin® LS 825 eingefärbt wurde. Ein mittels Laser aufgetragener Barcode war auf der mit dem Perlglanzpigment eingefärbten Polyethylenflasche gut lesbar, während der Barcode auf der Perlglanzpigment-freien  
30 Polyethylenflasche nicht lesbar war. Die Barcodes auf beiden Flaschen sind jedoch gleich dunkel und der Füllstand der wasserklaren Flüssigkeit ist in beiden Flaschen etwa gleich gut zu erkennen. Durch die kombinierte Anwendung von Perlglanzpigment und lasersensitivem Pigment wird der Kontrast zwischen Barcode und Untergrund stark erhöht, so daß die Beschriftung maschinenlesbar wird.

Patentansprüche

1. Lasermarkierbare transparente oder transluzente Kunststoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie Perlglanzpigmente in Kombination mit lasersensitiven Pigmenten, die selbst keinen Perlglanzeffekt aufweisen, enthalten.
2. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 2 Gew.-% Perlglanzpigment und 0,1 bis 1,0 Gew.-% lasersensitives Pigment bezogen auf das Gewicht des Kunststoffs enthalten.
3. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat, Polycarbonat oder PVC ist.
4. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Perlglanzpigment aus mit Titandioxid beschichteten Glimmerplättchen, Wismutoxidchloridplättchen und/oder basischem Bleicarbonat in Plättchenformat besteht.
5. Lasermarkierbare Kunststoffe nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das lasersensitive Pigment aus unbeschichtetem Glimmer oder aus mit Titandioxid beschichtetem Glimmer besteht, wobei die Dicke der Beschichtungen derart ist, daß kein Perlglanzeffekt auftritt.
6. Verfahren zur Herstellung von lasermarkierbaren Kunststoffen nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein thermoplastisches Kunststoffgranulat mit dem Perlglanzpigment und dem lasersensitiven Pigment gemischt und dann unter Wärmewirkung verformt wird.
7. Verwendung der lasermarkierbaren Kunststoffe nach Anspruch 1 bis 5 zur Herstellung von Formkörpern, die mit Hilfe von Laser-Strahlung markierbar sind.
8. Formkörper bestehend aus dem lasermarkierbaren Kunststoff nach Anspruch 1 bis 5.

9. Verwendung einer Mischung von Perlglanzpigment und lasersensitivem Pigment, das selbst keinen Perlglanzeffekt aufweist, in lasermarkierbaren Kunststoffen zur Verbesserung der Scannerlesbarkeit von auf die Kunststoffe aufgetragenen Lasermarkierungen.
- 5



Lasermarkierbare Kunststoffe sowie ihre Herstellung und Verwendung

5

## Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft lasermarkierbare transparente oder transluzente Kunststoffe, die Perlglanzpigmente in Kombination mit lasersensitiven Pigmenten, die selbst  
10 keinen Perlglanzeffekt aufweisen, enthalten. Durch die Pigmentkombination wird die Scannerlesbarkeit von aufgetragenen Lasermarkierungen erheblich verbessert. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Kunststoffe, die Verwendung der Kunststoffe zur Herstellung von Formkörpern, entsprechend hergestellte Formkörper und allgemein die Verwendung einer Mischung aus  
15 Perlglanzpigment und lasersensitivem Pigment in lasermarkierbaren Kunststoffen zur Verbesserung der Scannerlesbarkeit von auf die Kunststoffe aufgetragenen Lasermarkierungen.